

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 21 OCT. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Martine PLANCHE', is enclosed in a decorative oval border.

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE
17.1. a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire DD 540 @W/ 210

REMISE DES PIÈCES		Réervé à l'INPI
DATE	15 OCT 2003	
LIEU	38 INPI GRENOBLE	
N° D'ENREGISTREMENT	0312058	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI	15 OCT. 2003	
Vos références pour ce dossier (facultatif) PA1807FR		
1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Cabinet Hecké World Trade Center - Europole 5, place Robert Schuman BP 1537 38025 Grenoble Cedex 1		

Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie
2 NATURE DE LA DEMANDE <input checked="" type="checkbox"/> Demande de brevet <input type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité		
Cochez l'une des 4 cases suivantes: <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° Date
		N° Date
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° Date

3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Pile à combustible alcaline comportant une anode comprenant de l'aluminium et du zinc et procédé de fabrication de l'anode.	
--	--

4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique
Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF Domicile Rue ou siège Code postal et ville Pays		Commissariat à l'Energie Atomique Etablissement Public de Caractère scientifique, technique et industriel 31- 33 rue de la Fédération 75752 Paris
Nationalité N° de téléphone (facultatif) Adresse électronique (facultatif)		française N° de télécopie (facultatif) <input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»

**BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

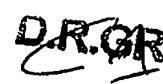
REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2
PRINTED IN FRANCE

REMISE DES PIÈCES		Réervé à l'INPI
DATE	15 OCT 2003	
LIEU	38 INPI GRENOBLE	
N° D'ENREGISTREMENT	0312058	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		

PA1807FR

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (S'il y a lieu)			
Nom Prénom Cabinet ou Société N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		Hecké Gérard Cabinet Hecké (S.A.)	
Adresse	Rue	World Trade Center - Europole 5, place Robert Schuman - BP 1537	
	Code postal et ville	38025 Grenoble Cedex	
	Pays	France	
N° de téléphone (facultatif)	04 76 84 95 45		
N° de télécopie (facultatif)	04 76 84 95 48		
Adresse électronique (facultatif)	hecke@dial.oleane.com		
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (<i>joindre un avis de non-imposition</i>) <input type="checkbox"/> Obtenu antérieurement à ce dépôt pour cette invention (<i>joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence</i>) : AG	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE <i>(Nom et qualité du signataire)</i>		Gérard Hecké CPI 95-1201  Marie-Andrée Jouvray CPI 01-0410	VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 

Pile à combustible alcaline comportant une anode comprenant de l'aluminium et du zinc et procédé de fabrication de l'anode.

5 **Domaine technique de l'invention**

L'invention concerne une pile à combustible alcaline comportant au moins un électrolyte sur lequel est disposée une anode comportant au moins des première et seconde couches minces comprenant respectivement de l'aluminium et du zinc.

10 L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une anode d'une telle pile à combustible alcaline.

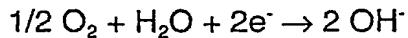
15 **Etat de la technique**

Les piles à combustible alcalines sont généralement des piles primaires, c'est-à-dire non rechargeables et elles sont généralement utilisées dans des dispositifs électroniques portables. Elles sont le siège :

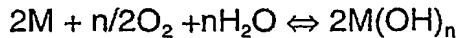
20 - d'une réaction d'oxydation d'une anode métallique selon la réaction suivante :



- et d'une réaction de réduction de l'oxygène de l'air, en milieu alcalin, selon la réaction suivante :



Ainsi, le bilan de fonctionnement de ce type de piles est le suivant :



où M représente le métal de l'anode et n représente le degré d'oxydation du

5 métal M.

Selon le métal employé pour l'anode, la corrosion peut, cependant, limiter le fonctionnement de la pile à combustible. Ainsi, les anodes en aluminium sont peu employées car elles sont soumises à une très forte corrosion. En effet, le
10 potentiel fortement électronégatif de l'aluminium en milieu aqueux induit une décomposition de l'eau en hydrogène et une dissolution spontanée de l'aluminium. De plus, la couche naturelle de passivation de l'aluminium n'est pas stable en milieu alcalin.

15 Le document WO-A-9607765 décrit une batterie alcaline comportant une poudre de zinc contenant de 0,0005% à 1% d'aluminium, 0,0001% à 2% d'au moins un élément choisi parmi le bismuth, l'indium et le gallium, au moins un élément choisi parmi le magnésium, le strontium, le baryum et les terres rares métalliques. Les éléments sont destinés à limiter la corrosion de l'anode.
20 L'aluminium contenu dans la poudre reste cependant en contact avec l'électrolyte et peut donc être soumis à la corrosion.

Pour limiter la corrosion de l'anode, il est également connu de disposer une couche mince entre l'anode et l'électrolyte destinée à de protéger l'anode contre la corrosion. La couche de protection est généralement passive dans le fonctionnement de la pile à combustible et peut faire écran à la réaction electrochimique. Ainsi, pour permettre un bon fonctionnement de la pile, la couche de protection peut être rendue poreuse en ajoutant dans la couche de protection des éléments actifs lors du fonctionnement de la pile.

Ainsi, dans le document JP4104464, l'électrode négative est en zinc ou en un alliage de zinc et elle est recouverte par un alliage de gallium contenant de 0,1% à 15% en poids d'aluminium. Lors du fonctionnement de la pile, l'aluminium contenu en faible proportion dans l'alliage de gallium se dissout et génère une certaine porosité dans le revêtement en gallium de manière à autoriser le fonctionnement de l'électrode en zinc. Une telle pile a cependant un rendement plus faible qu'une pile comportant une anode en aluminium et la couche de protection en gallium est relativement coûteuse. En effet, avec une anode en aluminium, l'énergie théorique massique est de 8050Wh/kg tandis qu'elle est de 2360Wh/kg avec une anode en zinc.

Objet de l'invention

L'invention a pour but de réaliser une pile à combustible alcaline dans laquelle l'anode est protégée temporairement contre la corrosion tout en assurant à la
5 pile un rendement élevé.

Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que la première couche mince est constituée par de l'aluminium ou par un alliage d'aluminium, la seconde couche mince étant disposée entre la première couche mince et l'électrolyte.

10 Selon un développement de l'invention, la seconde couche mince est constituée par du zinc ou par un alliage de zinc.

15 Selon une autre caractéristique de l'invention, l'anode est constituée par une alternance de première et seconde couches minces.

L'invention a également pour but un procédé de fabrication d'une anode d'une telle pile à combustible, facile à mettre en œuvre et peu coûteux.

20 Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que le procédé consiste à déposer, par dépôt physique en phase vapeur, au moins une seconde couche mince destinée à venir en contact avec l'électrolyte et comportant du zinc sur un

substrat formé par une première couche mince en aluminium ou en alliage d'aluminium.

5 **Description sommaire des dessins**

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés aux dessins annexés,
10 dans lesquels :

La figure 1 représente, en coupe, un premier mode de réalisation d'une pile à combustible selon l'invention.

15 La figure 2 représente, en coupe, une variante de réalisation d'une pile à combustible selon la figure 1.

Description de modes particuliers de réalisation.

20 Selon un premier mode de réalisation illustré à la figure 1, une pile à combustible alcaline comporte au moins un électrolyte 1 sur lequel est disposée une anode 2. L'anode 2 est constituée par un empilement d'une première couche mince 3 et d'une seconde couche mince 4, ladite seconde couche mince

étant disposée entre l'électrolyte 1 et la première couche mince 3. La première couche mince 3 est en aluminium ou en alliage d'aluminium tandis que la seconde couche mince 4 est en zinc ou en alliage de zinc.

- 5 Par alliage d'aluminium, on entend un alliage comportant au moins 75% en poids d'aluminium et par alliage de zinc, on entend un alliage comportant au moins 75% en poids de zinc.

10 Les première et seconde couches minces ont, de préférence, une épaisseur comprise entre 10nm et 100µm et la seconde couche mince peut avoir préférentiellement une épaisseur inférieure à celle de la première couche mince.

15 La cinétique de dissolution du zinc étant plus lente que celle de l'aluminium, le fait de disposer une seconde couche mince en zinc ou en alliage de zinc entre l'électrolyte et la première couche mince en aluminium ou en alliage d'aluminium permet de protéger temporairement la première couche contre la corrosion, tout en conservant un rendement de fonctionnement élevé. En effet, la seconde couche mince jouant le rôle de couche sacrificielle, elle est également oxydée et participe donc, par sa dissolution, au fonctionnement de pile à combustible alcaline tout en protégeant temporairement la première couche mince contre la corrosion. Ainsi, lorsque la pile à combustible alcaline fonctionne, le zinc de la seconde couche mince se dissout progressivement selon la réaction suivante
20 $Zn + 1/2O_2 + H_2O \leftrightarrow Zn(OH)_2$ de manière à générer une porosité et il génère un

courant électrique. La dissolution du zinc peut éventuellement se poursuivre jusqu'à sa disparition totale. Puis l'aluminium de la première couche mince est consommé selon la réaction suivante $2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 2\text{Al(OH)}_3$.

- 5 L'anode 2 de la pile à combustible alcaline est, de préférence, réalisée en déposant, par dépôt physique en phase vapeur, la seconde couche mince 4 destinée à venir en contact avec l'électrolyte 1 sur un substrat formé par la première couche mince 3 en aluminium ou en alliage d'aluminium.
- 10 Une telle pile à combustible présente l'avantage de pouvoir adapter la configuration de l'anode à un profil de consommation de la pile à combustible prédéterminé. Ainsi, en faisant varier l'épaisseur des première et seconde couches minces, il est possible d'ajuster la durée de stockage de la pile à combustible. A titre d'exemple, en considérant que la couche de zinc consommée pendant la non-utilisation de la pile est soumise à un courant de corrosion de $0,8\text{mA/cm}^2$, si cette couche a une épaisseur de $100\mu\text{m}$, la durée de stockage de la pile est de 72 heures tandis que pour une couche de zinc d'une épaisseur de 10nm , la durée de stockage est de 26 secondes.
- 15
- 20 Dans une variante de réalisation, l'anode 2, comme représentée à la figure 2, peut être constituée par une alternance de première et seconde couches minces 3 et 4, respectivement en aluminium ou en alliage d'aluminium et en zinc ou en alliage de zinc, une seconde couche mince 4 étant nécessairement en

contact avec l'électrolyte 1. Dans ce cas, l'anode est, de préférence, réalisée en déposant par dépôt physique en phase vapeur, une alternance de première et seconde couches 3 et 4, sur une seconde couche mince 4, préalablement déposée sur un substrat en aluminium ou en alliage d'aluminium. De plus, les 5 épaisseurs des premières couches minces 3 et/ou les épaisseurs des secondes couches minces 4 peuvent être différentes.

Ainsi, à la figure 2, l'anode est constituée par un empilement successif de quatre couches minces constitué par une alternance de deux premières couches 10 minces et de deux secondes couches minces. Ainsi, une seconde couche mince 4a en zinc ou en alliage de zinc est disposée entre l'électrolyte 1 et une première couche mince 3a en aluminium ou en alliage d'aluminium. Une seconde couche mince supplémentaire 4b, du même type que la seconde couche mince 4a et, de préférence plus épaisse, est disposée entre la première 15 couche mince 3a et une première couche mince 3b supplémentaire, du même type que la première couche mince 3a et de préférence plus épaisse. De plus, l'épaisseur de chaque seconde couches mince 4a ou 4b est, de préférence, inférieure à l'épaisseur de la première couche mince correspondante 3a ou 3b.

20 Une telle variante de réalisation peut permettre d'obtenir un profil de consommation plus complexe. Ainsi, pour une pile nécessitant une puissance élevée toutes les heures de manière à, par exemple, transmettre des données, l'anode comportant une alternance de première et seconde couches, la seconde

couche comportant du zinc est alors choisie de manière fournir une consommation en énergie d'une heure et la première couche comportant de l'aluminium fourni l'énergie nécessaire à la transmission des données. Ainsi, une pile fonctionnant pendant 24 heures comporte, de préférence, une alternance de 5 24 premières couches et de 24 secondes couches. De même, un fonctionnement hebdomadaire peut être envisagé avec des périodes d'utilisation horaires ou journalières en utilisant des couches d'épaisseurs différentes.

Revendications

1. Pile à combustible alcaline comportant au moins un électrolyte (1) sur lequel
5 est disposée une anode (2) comportant au moins des première et seconde couches minces (3, 4) comprenant respectivement de l'aluminium et du zinc, pile caractérisée en ce que la première couche mince (3) est constituée par de l'aluminium ou par un alliage d'aluminium, la seconde couche mince (4) étant disposée entre la première couche mince (3) et l'électrolyte (1).

10

2. Pile à combustible selon la revendication 1, caractérisée en ce que la seconde couche mince (4) est constituée par du zinc.

15 3. Pile à combustible selon la revendication 1, caractérisée en ce que la seconde couche mince (4) est constituée par un alliage de zinc.

4. Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'épaisseur de chaque couche mince (3, 4) est comprise entre 10nm et 100µm.

20

5. Pile à combustible selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'anode (2) est constituée par une alternance de première et seconde couches minces (3a, 3b et 4a, 4b).

6. Procédé de fabrication d'une anode d'une pile à combustible alcaline selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en qu'il consiste à déposer, par dépôt physique en phase vapeur, au moins une seconde couche mince (4) destinée à venir en contact avec l'électrolyte (1) et comportant du zinc sur un substrat formé par une première couche mince (3) en aluminium ou en alliage d'aluminium.

7. Procédé de fabrication selon la revendication 6, caractérisé en qu'une alternance de première et seconde couches minces (3a, 3b et 4a, 4b) est déposée, par dépôt physique en phase vapeur, sur la seconde couche mince (4b).

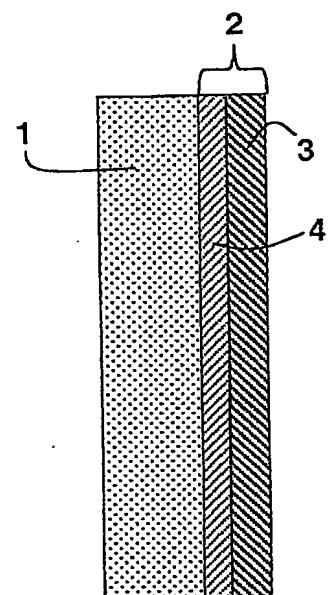


Fig. 1

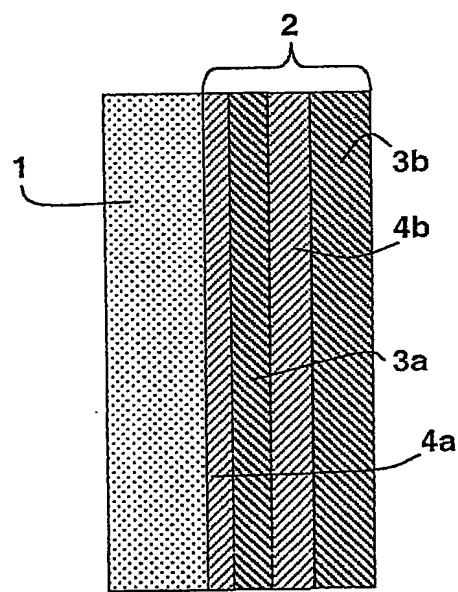


Fig. 2

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1 / 2

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 27060



Vos références pour ce dossier (<i>facultatif</i>)	PA1807FR
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	03120 58

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Pile à combustible alcaline comportant une anode comprenant de l'aluminium et du zinc et procédé de fabrication de l'anode.

LE(S) DEMANDEUR(S) :

Commissariat à l'Energie Atomique

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

1 Nom	Damery	
Prénoms	Emmanuel	
Adresse	Rue	72, mail Salvador Allende
	Code postal et ville	38920 Crolles
Société d'appartenance (<i>facultatif</i>)		
2 Nom	Marsacq	
Prénoms	Didier	
Adresse	Rue	12, rue Jean Prévost
	Code postal et ville	38000 Grenoble
Société d'appartenance (<i>facultatif</i>)		
3 Nom	Roux	
Prénoms	Christel	
Adresse	Rue	La Terrasse
	Code postal et ville	38210 Saint-Quentin-sur-Isère
Société d'appartenance (<i>facultatif</i>)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)

DU (DES) DEMANDEUR(S)

OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

Gérard Hecké
CPI 95-1201

Marie-Andrée Jouvray
CPI 01-0410

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2/ 2

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54



Vos références pour ce dossier (facultatif)	PA1807FR
---	-----------------

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0318058
------------------------------	---------

TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)

Pile à combustible alcaline comportant une anode comprenant de l'aluminium et du zinc et procédé de fabrication de l'anode.

LE(S) DEMANDEUR(S) :

Commissariat à l'Energie Atomique

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

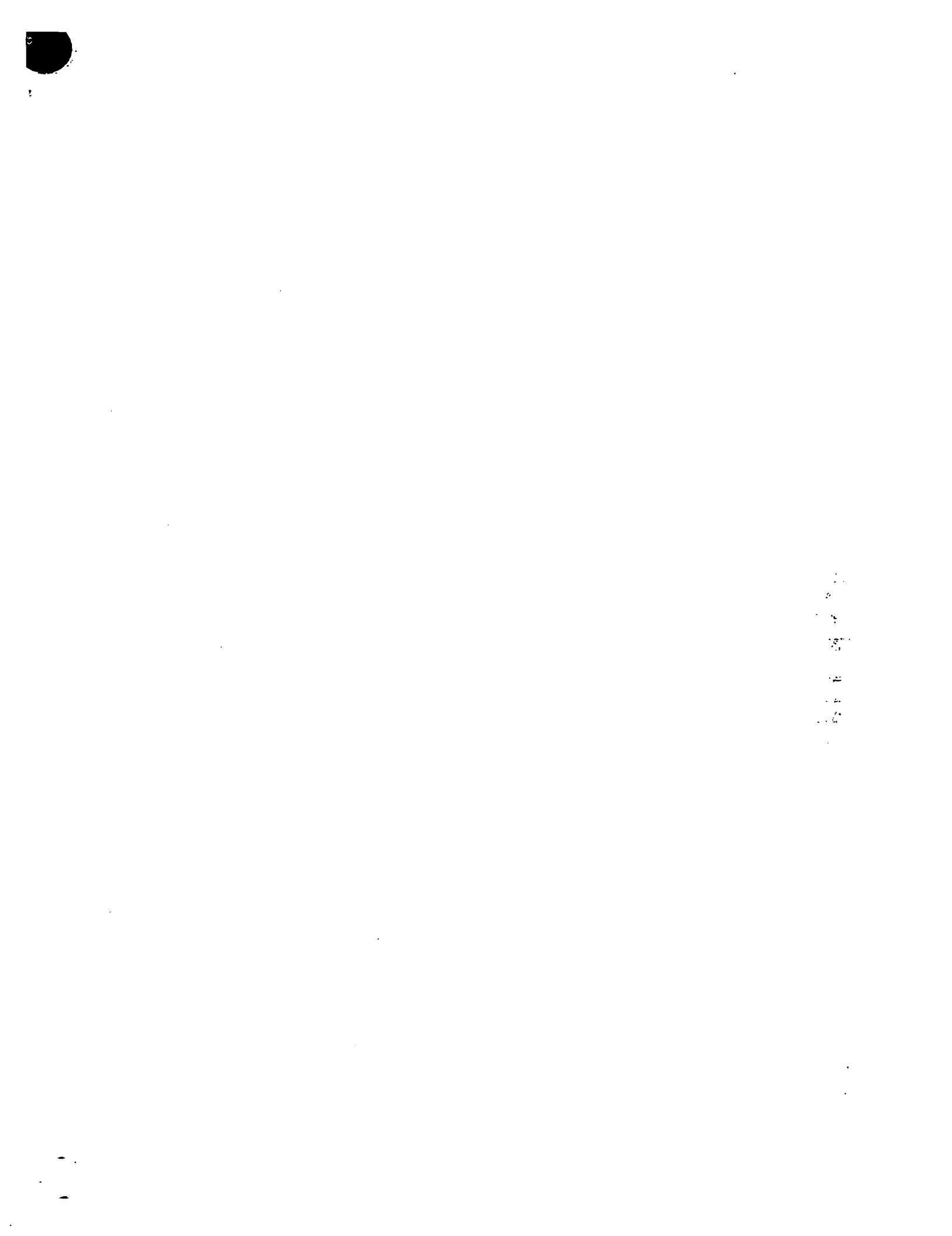
1 Nom	Perrin Max	
Prénoms		
Adresse	Rue	22, Allée du Montpertuis
	Code postal et ville	38120 Le Fontanil Cornillon
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

**DATE ET SIGNATURE(S)
DU (DES) DEMANDEUR(S)
OU DU MANDATAIRE
(Nom et qualité du signataire)**

Gérard Hecké
CPI 95-1201

Marie-Andrée Jouvray
CPI 01-0410



11/FR/04/2608

